

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019755

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-434432  
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 3 4 4 3 2

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 3 - 4 3 4 4 3 2

出 願 人  
Applicant(s): 保土谷化学工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



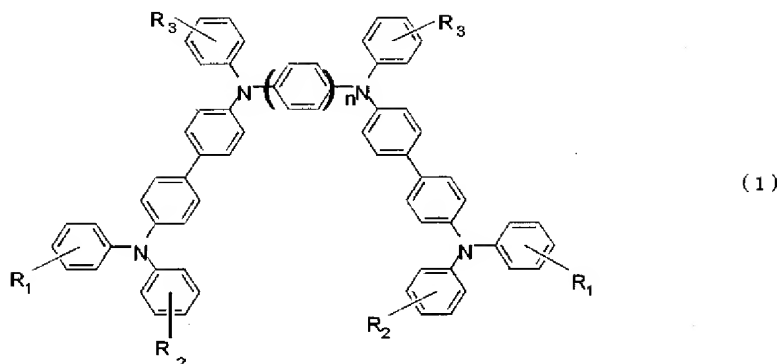
【書類名】	特許願
【整理番号】	P0319EL3
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C07C209/10 C07C209/18 C07C211/54 H05B 33/12 H05B 33/22
【発明者】	
【住所又は居所】	福島県郡山市谷島町4番5号 東北保土谷株式会社内
【氏名】	草野 重
【発明者】	
【住所又は居所】	福島県郡山市谷島町4番5号 東北保土谷株式会社内
【氏名】	小池 真琴
【発明者】	
【住所又は居所】	福島県郡山市谷島町4番5号 東北保土谷株式会社内
【氏名】	武居 厚志
【発明者】	
【住所又は居所】	福島県郡山市谷島町4番5号 東北保土谷株式会社内
【氏名】	安西 光利
【特許出願人】	
【識別番号】	000005315
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2
【氏名又は名称】	保土谷化学工業株式会社
【代表者】	岡本 ▲昂▼
【電話番号】	044-549-6636
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	045621
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるテトラミン化合物。

【化１】

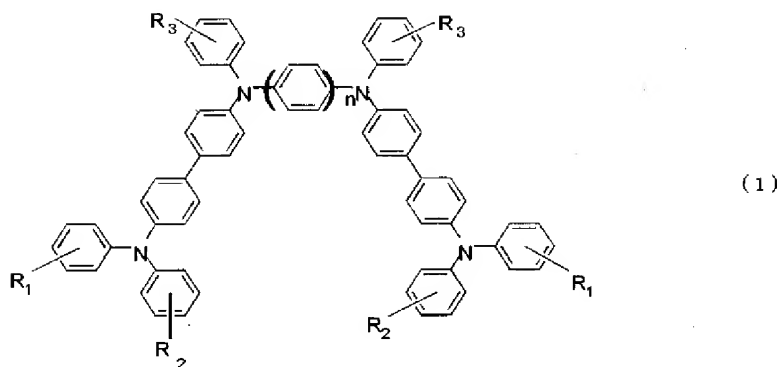


（式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。）

【請求項 2】

下記一般式（１）で表される有機 E L 素子用材料。

【化 2】

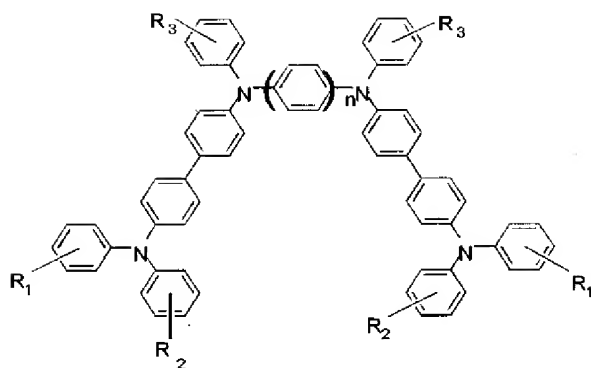


（式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。）

【請求項 3】

下記一般式（１）で表されるテトラミン化合物を用いることを特徴とする有機 E L 素子。

【化3】



(1)

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、炭素数が4～8の3級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が4～8の3級アルキル基で置換されたアリール基を表し、nは3または4を表す。)

【請求項4】

基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極を積層してなることを特徴とする請求項3記載の有機EL素子。

【請求項5】

前記した正孔輸送層として、一般式(1)で表されるテトラミン化合物と他の正孔輸送材の2種類以上を含むことを特徴とする請求項3記載の有機EL素子。

【請求項6】

前記した電子輸送層が発光層を兼ねていることを特徴とする請求項3～請求項5いずれかの項に記載の有機EL素子。

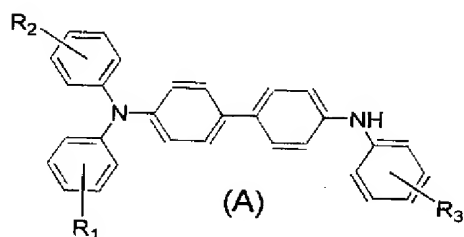
【請求項7】

前記した正孔輸送層が発光層を兼ねていることを特徴とする請求項3～請求項5いずれかの項に記載の有機EL素子。

【請求項8】

下記一般式(A)で表されるトリフェニルジアミノビフェニル化合物と、下記一般式(B)で表されるジハロゲン化合物との縮合反応によって合成することを特徴とする、下記一般式(1)で表されるテトラミン化合物の製造方法。

【化4】



(A)

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、炭素数が4～8の3級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が4～8の3級アルキル基で置換されたアリール基を表す。)

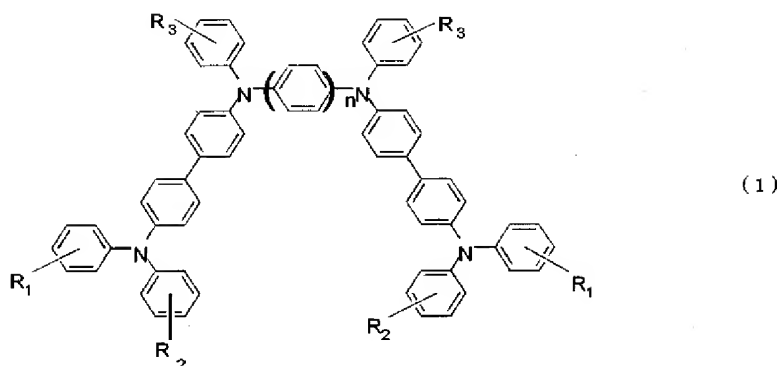
【化5】



(B)

(式中、Xはハロゲン原子を表し、nは3または4を表す。)

【化6】

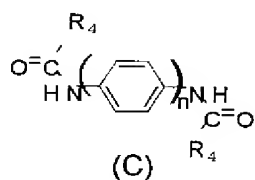


(式中、R1、R2、R3は各々独立に水素原子、炭素数が4～8の3級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が4～8の3級アルキル基で置換されたアリール基を表し、nは3または4を表す。)

【請求項9】

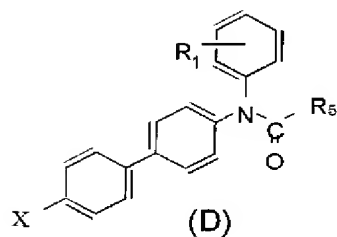
下記一般式(C)で表されるジアミノ化合物と下記一般式(D)で表されるハロゲン化合物との縮合反応を行い、縮合生成物を加水分解後、さらに下記一般式(E)で表されるハロゲン化合物との縮合反応によって合成することを特徴とする下記一般式(2)で表されるテトラミン化合物の製造方法。

【化7】



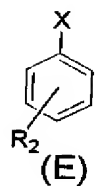
(式中、R4はアルキル基またはアリール基を表し、nは3または4の整数を表す。)

【化8】



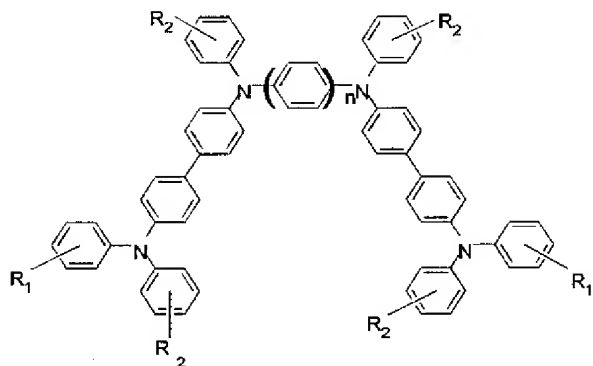
(式中、R1は水素原子、炭素数が4～8の3級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が4～8の3級アルキル基で置換されたアリール基を表し、R5はアルキル基またはアリール基を表し、Xはハロゲン原子を表す。)

【化 9】



(式中、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数が4～8の3級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が4～8の3級アルキル基で置換されたアリール基を表し、Xはハロゲン原子を表す。)

【化 10】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、は各々独立に水素原子、炭素数が4～8の3級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が4～8の3級アルキル基で置換されたアリール基を表し、nは3または4を表す。)

【書類名】 明細書

【発明の名称】 テトラミン化合物および有機EL素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、正孔輸送層、発光層および電子輸送層を有し、各種の表示装置として広範囲に利用される発光素子であって、低い印加電圧で高輝度、かつ安定性にも優れた有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく、鮮明な表示が可能であり、さらに、広視野角、高速応答性といった有用な特徴を有しているため、古くから多くの研究者によって研究されてきた。

【0003】

当初、有機材料を用いた有機電界発光素子は、実用的なレベルからは遠いものであったが、1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらによって開発された、各種の役割を各材料に分担した積層構造素子によりその特性が飛躍的に進歩した。彼らは蒸着膜の構造が安定で電子を輸送することのできる蛍光体と、正孔を輸送することのできる有機物とを積層し、両方のキャリアーを蛍光体中に注入して発光させることに成功した。これによって有機電界発光素子の発光効率が向上し、10V以下の電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。その後多くの研究者によってその特性向上のための研究が行なわれ、現在では短時間の発光では10000cd/m<sup>2</sup>以上のより高輝度な発光特性が得られている。

【0004】

【特許文献1】 公開平8-48656号公報

【特許文献2】 特許第3194657号公報

【0005】

現在では、有機EL素子は実用化され、携帯電話、カーオーディオ等のディスプレイとして利用されており、さらに大型化や使用範囲の拡大が期待されている。しかし、まだ、解決を要する問題点は多く、そのひとつとして挙げられるのが、高温環境下で駆動した場合の耐熱性である。現在、正孔輸送材料として広く使用されている $\alpha$ -NPDでは、耐熱性に問題があり、使用時に熱を発する大型のディスプレイや高耐久性の要求される車載用途等の高温環境下での使用は不可能とされている（例えば、非特許文献1参照）。このため、現在の一般的な素子構成において、素子の熱安定性を決定付けるのは、正孔輸送材料の熱安定性であると言われている。これは、有機EL素子に使用されている各層の材料に着目すると、有機アミン系材料が主体である正孔輸送材料は、熱安定性の点ではどうしても不利なためである。そのため、正孔輸送材料の熱安定性を改善することが、素子の熱安定性の改善につながるものと考えられる。ここでいう、一般的な素子構成とは、[図1]に示すものを指す。

【0006】

【非特許文献1】 M&BE、vol. 11、No. 1（2000）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで本発明者らは、正孔輸送材料の熱安定性について着目し、蒸着膜の熱安定性に深く関与している化合物のガラス転移点を重要な項目として捉え材料検討を行った。ガラス転移点とは、物質がアモルファス状態で存在可能な上限の温度であり、蒸着膜の膜の安定性を決める重要な物性値である。理論的には、ガラス転移点が高いほど素子の熱安定性は高いといえる。また、分子構造の面からも着目し、複数のフェニル基でジアミン化合物を連結することにより、分子構造に特長を与え、アモルファス状態の安定性の改善を試みた。



【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、高温駆動時における発光安定性に優れた正孔輸送層を有する有機EL素子を提供することにある。また、この正孔輸送層に使用される材料として、優れた化合物を提供することにある。このような正孔輸送材料の具備しなければならない条件としては、（１）優れた正孔輸送能力を持つこと、（２）熱的に安定で、アモルファス状態が安定であること、（３）薄膜を形成できること、（４）電氣的、化学的に安定であること、（５）蒸着時に分解しないこと、を挙げることができる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

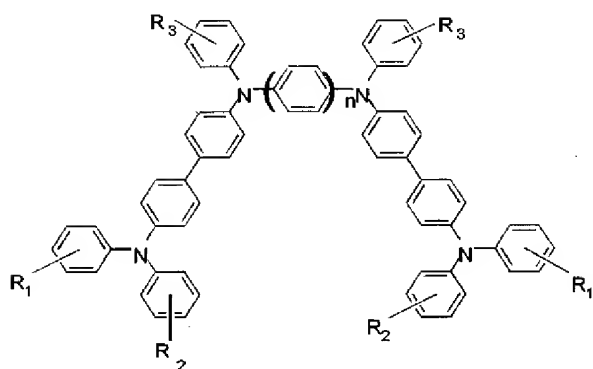
上記目的を達成するために、本発明者らはEL素子を種々試作し、新たに合成した正孔輸送材料の評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明は、下記一般式（１）で表されるテトラミン化合物である。

【 0 0 1 1 】

【化 1 1】



(1)

【 0 0 1 2 】

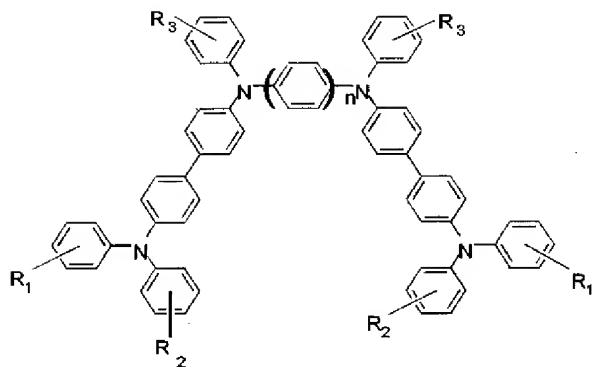
（式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。）

【 0 0 1 3 】

また、本発明は下記一般式（１）で表される有機EL素子用材料である。

【 0 0 1 4 】

【化 1 2】



(1)

【 0 0 1 5 】

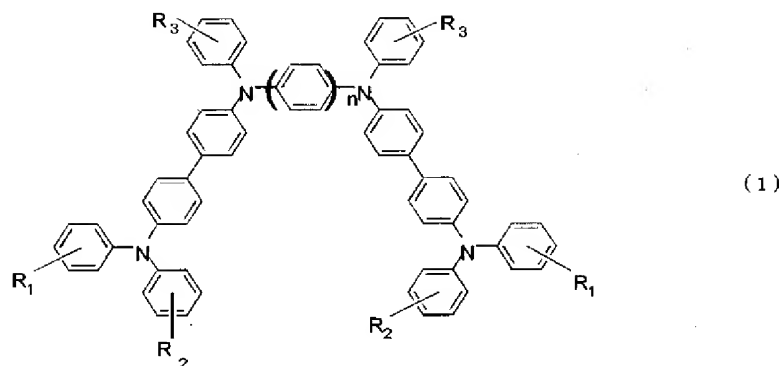
（式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。）

【 0 0 1 6 】

また、本発明は下記一般式（１）で表されるテトラミン化合物を用いることを特徴とする有機ＥＬ素子である。

【 0 0 1 7 】

【 化 1 3 】



【 0 0 1 8 】

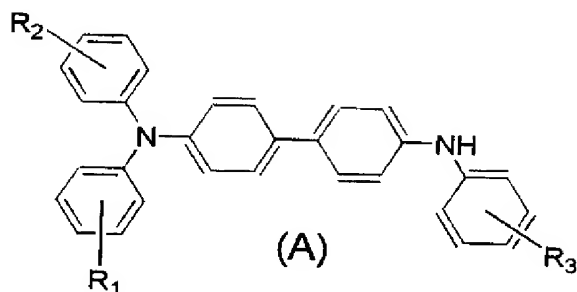
（式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。）

【 0 0 1 9 】

さらに本発明は、下記一般式（A）で表されるトリフェニルジアミノビフェニル化合物と、下記一般式（B）で表されるジハロゲン化合物との縮合反応によって合成することを特徴とする、下記一般式（１）で表されるテトラミン化合物の製造方法である。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 4 】

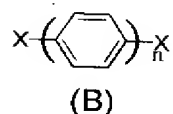


【 0 0 2 1 】

（式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表す。）

【 0 0 2 2 】

【 化 1 5 】

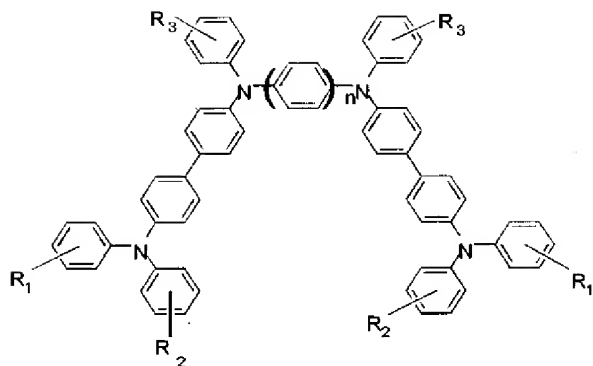


【 0 0 2 3 】

（式中、X はハロゲン原子を表し、n は 3 または 4 を表す。）

【 0 0 2 4 】

【化 1 6】



(1)

【 0 0 2 5 】

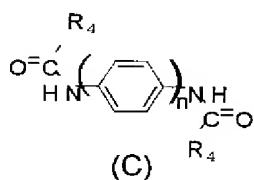
(式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。)

【 0 0 2 6 】

本発明は別法として、下記一般式 (C) で表されるジアミノ化合物と下記一般式 (D) で表されるハロゲン化合物との縮合反応を行い、縮合生成物を加水分解後、さらに下記一般式 (E) で表されるハロゲン化合物との縮合反応によって合成することを特徴とする下記一般式 (2) で表されるテトラミン化合物の製造方法も提供している。

【 0 0 2 7 】

【化 1 7】

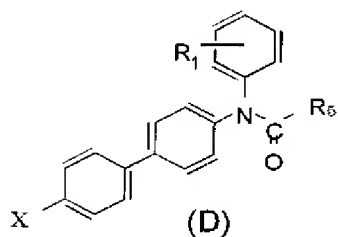


【 0 0 2 8 】

(式中、R 4 はアルキル基またはアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。)

【 0 0 2 9 】

【化 1 8】

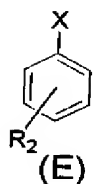


【 0 0 3 0 】

(式中、R 1 は水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、R 5 はアルキル基またはアリール基を表し、X はハロゲン原子を表す。)

【 0 0 3 1 】

【化 1 9】

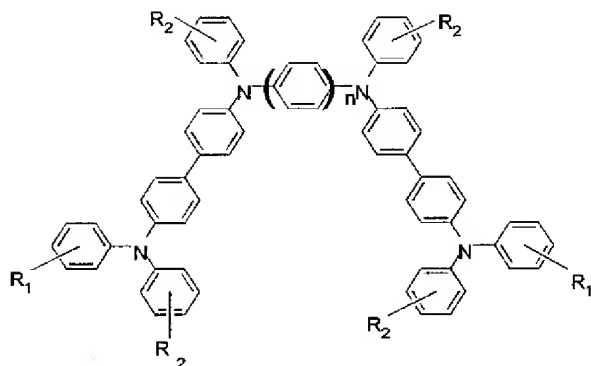


【0 0 3 2】

(式中、R 2 は水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、X はハロゲン原子を表す。)

【0 0 3 3】

【化 2 0】



【0 0 3 4】

(式中、R 1、R 2、は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。)

【0 0 3 5】

本発明は、上記のような正孔輸送材料を使用した結果、それらが優れた正孔輸送能力を有しているばかりでなく、良好な薄膜を形成し、さらに熱的にも非常に安定であり、従来の正孔輸送材料を使用した場合に比べ、高温環境下での寿命が飛躍的に向上した。この結果、優れた発光安定性を有する有機 EL 素子の実現できることが明らかになった。

【発明の効果】

【0 0 3 6】

以上のように、本発明は、正孔輸送層の材料として、複数のフェニル基で連結したテトラミン化合物を用いた有機 EL 素子であり、本発明の材料を用いることにより、従来の有機 EL 素子の最も大きな問題点であった高温駆動時における発光安定性を格段に改良することができ、有機 EL 素子の使用範囲を格段に広げることができる。例えば、室内照明や有機半導体レーザー、高耐久性の要求される車載用途等の高温環境下での用途への展開も可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 3 7】

本発明の正孔輸送材料であるテトラミン化合物は、新規な化合物であり、これは、相当するトリフェニルジアミノビフェニル化合物とジハロゲン化合物との縮合反応、または相当するジアミン化合物の N、N' -ジアシル体と相当する N - (4' -ハロゲン化ビフェニル) - N - アシルアニリン化合物との縮合反応による生成物を加水分解した後、相当するハロゲン化アリール化合物と縮合反応することにより合成することができる。これら縮合反応はウルマン反応として知られる製造方法である。

#### 【0038】

これらの化合物の同定は、NMR分析、元素分析、IR分析により行なった。精製はカラム精製、吸着材による吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法により行い、純度を99.8%以上とした。純度の確認は、高速液体クロマトグラフィー、TLCスキャナーにより行なった。物性値として、DSC測定(T<sub>g</sub>)、TG-DTA測定(分解点)、融点測定を行った。融点、分解点は正孔輸送層の熱安定性の指標となり、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)はガラス状態の安定性の指標となる。

#### 【0039】

ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は、試料粉体5mgをアルミプレスセルに秤量し、窒素ガスを150mL/minで流しながら、SHI製のDSC装置にセットし毎分10℃で400℃まで昇温して熔解後、毎分-40℃で-50℃まで冷却し、毎分10℃で350℃まで昇温させ、再昇温時の吸熱変化より、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)を求めた。分解点は、試料粉体5mgを白金セルに秤量し、窒素ガスを150mL/minで流しながら、SHI製のTG-DTA装置にセットし、毎分10℃で800℃まで昇温し、得られたチャートより急激な減量が始まる温度を分解点とした。融点は、メトラー製の融点測定管ME-18552の管底に試料粉体を10mm詰めて、メトラー製の融点測定器FP-62を用い、毎分1℃で昇温して、得られた値を融点とした。

#### 【0040】

本発明者らは化合物の置換基を種々に変えて材料を合成した。その結果、融点、分解点、ガラス転移点の大きさが置換基により変化し、いくつかの置換基の場合には、融点、分解点、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が高い材料を得ることができた。具体的な化合物例を【表1】に示す。さらに、実施例としていくつかの代表的な合成実施例を示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

#### 【0041】

【表 1】

表 1

HTM-1	HTM-2
HTM-3	HTM-4
HTM-5	HTM-6
HTM-7	HTM-8
HTM-9	HTM-10
HTM-11	HTM-12
HTM-13	HTM-14
HTM-15	HTM-16

【0042】

複数のフェニル基で連結したテトラミン化合物は、高いガラス転移点を有し、高温駆動時の素子寿命に良好なる改善効果を与えた。さらに、無置換のアリール基を導入した材料においては更なる有効な効果を確認した。

#### 【0043】

本発明の有機EL素子構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極からなるものが挙げられる。また、ITO電極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極バッファ層、アルミニウム電極からなるものが挙げられる。

#### 【0044】

また、本発明による正孔輸送材料は、一般式(1)で表されるテトラミン化合物単独で用いることもできるが、2種類以上を共蒸着などで成膜して混合状態で用いることができる。さらに、本発明の正孔輸送材料を従来の正孔輸送材料であるTPACやTPDとの共蒸着によって使用することができる。2種類以上を共蒸着して用いることにより、その結晶化を起こしにくくできる場合がある。さらに、本発明の電子輸送層は発光層を兼ねることができる。また、正孔輸送層は発光層を兼ねることができる。

#### 【0045】

本発明の電子輸送層兼発光層としてはアルミキノリン3量体のほか、発光層の材料として各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレンなどを用いることができる。また、発光層にキナクリドン、クマリン、ルブレン等のドーパントと呼ばれている発光材を添加することにより、さらに高性能のEL素子を作製することができる。正孔輸送材料と正孔ブロッキング性の高い電子輸送材料とを組み合わせることにより、正孔輸送層を発光層として用いることもできる。正孔注入層としては銅フタロシアニンが挙げられる。陰極バッファ層としてはフッ化リチウムが挙げられる。

#### 【実施例1】

#### 【0046】

(HTM-1の合成)

アセトアニリド、20.3g(0.15モル)と4,4'-ジヨードビフェニル、73.1g(0.18モル)、無水炭酸カリウム、22.1g(0.16モル)、銅粉、2.16g(0.034モル)、n-ドデカン、35mlを混合し、190~205℃で10時間反応させた。反応生成物をトルエン200mlで抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮乾固した。得られた固形物をカラムクロマトにより精製(担体：シリカゲル、溶離液：トルエン/酢酸エチル=6/1)して、N-(4'-ヨードビフェニル)アセトアニリド、40.2g(収率64.8%)を得た。融点は135.0~136.0℃であった。

#### 【0047】

N-(4'-ヨードビフェニル)アセトアニリド、13.2g(0.032モル)、N,N-ジフェニルアミン、6.60g(0.039モル)、無水炭酸カリウム、5.53g(0.040モル)および銅粉、0.45g(0.007モル)、n-ドデカン、10mlを混合し、200~212℃で15時間反応させた。反応生成物をトルエン100mlで抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮してオイル状物を得た。オイル状物をイソアミルアルコール、60mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム、2.64g(0.040モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン250mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体：シリカゲル、溶離液：トルエン/n-ヘキサン=1/2)、N,N,N'-トリフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、10.5g(収率72.2%)を得た。融点は167.5~168.5℃であった。

#### 【0048】

N,N,N'-トリフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、8.80g(0.021モル)、4,4''-ジヨード-p-テルフェニル、5.00g(0.01モル)、無水炭酸カリウム、3.90g(0.028モル)、銅粉、0.32g(0.005モル)、重亜硫酸ナトリウム、0.30g(0.03モル)、n-ドデカン、10mlを混合し、195~210℃で30時間反応させた。反応生成物をトルエン450mlで抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮した。濃縮液にメタノール60mlを加えて晶析し、吸引ろ

過をおこない粗結晶を得た。粗結晶をトルエン、50 mlで還流溶解後、45℃まで放冷した。酢酸エチル、100 mlを滴下し、晶析をおこない、結晶を得た。N, N'-ビス(4-ジフェニルアミノビフェニル-4'-イル)-N, N'-ジフェニル-4, 4"-ジアミノ-p-テルフェニルは、得量5.73 g、収率53.0%、HPLC純度97.7%であった。結晶は、カラムクロマトにより精製し(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/1)、N, N'-ビス(4-ジフェニルアミノビフェニル-4'-イル)-N, N'-ジフェニル-4, 4"-ジアミノ-p-テルフェニル、4.75 g、HPLC純度100.0%、カラム精製収率84.8%を得た。融点は、164.8℃であった。元素分析、IR分析により生成物の同定を行なった。元素分析値は以下の通りである。炭素:測定値88.92%、理論値:89.11%、水素:測定値5.78%、理論値5.56%、窒素:測定値5.07%、理論値5.33%。

#### 【実施例2】

##### 【0049】

(HTM-2の合成)

N-(4'-ヨードビフェニル)アセトアニリド、16.5 g (0.040 モル)、N-(4-ビフェニル)-アニリン、11.8 g (0.048 モル)、無水炭酸カリウム、8.3 g (0.060 モル)および銅粉、0.1 g (0.002 モル)、n-ドデカン、10 mlを混合し、200~212℃で15時間反応させた。反応生成物をトルエン200 mlで抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮してオイル状物を得た。オイル状物はイソアミルアルコール、60 mlに溶解し、水4 ml、85%水酸化カリウム、4.00 g (0.060 モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン250 mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/2)して、N-(4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、15.2 g (収率77.8%、HPLC純度97.0%)を得た。融点は126.6~127.4℃であった。

##### 【0050】

N-(4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、11.08 g (0.022 モル)、4, 4"-ジヨード-p-テルフェニル、5.00 g (0.01 モル)、無水炭酸カリウム、4.14 g (0.030 モル)、銅粉、0.32 g (0.005 モル)、n-ドデカン、10 mlを混合し、195~210℃で30時間反応させた。反応生成物をトルエン、400 mlで抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮した。濃縮液にメタノール、60 mlを加えて晶析し、吸引ろ過をおこない粗結晶を得た。粗結晶をトルエン、50 mlで還流溶解後、45℃まで放冷した。酢酸エチル、100 mlを滴下し、晶析をおこない、結晶を得た。N, N'-ビス[4-(4-ビフェニル-フェニルアミノ)ビフェニル-4'-イル]-N, N'-ジフェニル-4, 4"-ジアミノ-p-テルフェニル、得量7.91 g、収率65.7%、HPLC純度96.6%であった。

結晶は、カラムクロマトにより精製し(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/1)、N, N'-ビス[4-(4-ビフェニル-フェニルアミノ)ビフェニル-4'-イル]-N, N'-ジフェニル-4, 4"-ジアミノ-p-テルフェニル、4.30 g、HPLC純度100.0%、カラム精製収率56.3%を得た。融点は、189.3℃であった。元素分析、IR測定により生成物の同定を行なった。元素分析値は以下の通りである。炭素:測定値89.98%、理論値:89.82%、水素:測定値5.61%、理論値5.53%、窒素:測定値4.35%、理論値4.66%。

#### 【実施例3】

##### 【0051】

(HTM-3の合成)

N-(4'-ヨードビフェニル)-アセトアニリド、20.70 g (0.050 モル)、4-tert-ブチルジフェニルアミン、13.50 g (0.060 モル)、無水炭酸



カリウム、10.40 g (0.075 モル) および銅粉、0.20 g (0.003 モル)、*n*-ドデカン、10 ml を混合し、200~212℃で15時間反応させた。反応生成物をトルエン、200 ml で抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮してオイル状物を得た。オイル状物はイソアミルアルコール、80 ml に溶解し、水5 ml、85%水酸化カリウム、5.00 g (0.075 モル) を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン250 ml で抽出し、有機層を水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体：シリカゲル、溶離液：トルエン/*n*-ヘキサン=1/2)、N-(4-tert-ブチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、18.8 g、収率73.5%、HPLC 純度98.0%であった。融点は125.6~126.6℃であった。

#### 【0052】

N-(4-tert-ブチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、11.50 g (0.022 モル)、4,4''-ジヨード-p-テルフェニル、5.00 g (0.01 モル)、無水炭酸カリウム、4.14 g (0.030 モル)、銅粉、0.32 g (0.005 モル)、*n*-ドデカン、10 ml を混合し、195~210℃で30時間反応させた。反応生成物をトルエン、400 ml で抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮した。濃縮後にメタノール、60 ml を加えて晶析し、吸引ろ過をおこない粗結晶を得た。粗結晶をトルエン、50 ml で還流溶解後、45℃まで放冷した。酢酸エチル、100 ml を滴下し、晶析をおこない、結晶を得た。N,N'-ビス[4-(4-tert-ブチルジフェニルアミノ)ビフェニル-4'-イル]-N,N'-ジフェニル-4,4''-ジアミノ-p-テルフェニル、得量6.70 g、収率57.5%、HPLC 純度95.6%であった。

結晶は、カラムクロマトにより精製し(担体：シリカゲル、溶離液：トルエン/*n*-ヘキサン=1/2)、N,N'-ビス[4-(4-tert-ブチルジフェニルアミノ)ビフェニル-4'-イル]-N,N'-ジフェニル-4,4''-ジアミノ-p-テルフェニル、4.00 g、HPLC 純度100.0%、カラム精製収率62.5%を得た。融点は、209.5℃であった。元素分析、IR測定により生成物の同定を行なった。元素分析値は以下の通りである。炭素：測定値88.96%、理論値：88.77%、水素：測定値6.65%、理論値6.41%、窒素：測定値4.57%、理論値4.82%。

#### 【実施例4】

#### 【0053】

(HTM-4の合成)

N,N,N'-トリフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、8.10 g (0.019 モル)、4,4',4''-ジヨード-p-クアテルフェニル、4.00 g (0.008 モル)、無水炭酸カリウム、3.90 g (0.028 モル)、銅粉、0.32 g (0.005 モル)、重亜硫酸ナトリウム、0.30 g (0.03 モル)、*n*-ドデカン、10 ml を混合し、195~210℃で30時間反応させた。反応生成物をトルエン、450 ml で抽出し、不溶分を濾別除去後、濾液を濃縮した。濃縮物にメタノール、60 ml を加えて晶析し、吸引ろ過をおこない粗結晶を得た。粗結晶をトルエン、50 ml で還流溶解後、45℃まで放冷した。酢酸エチル、100 ml を滴下し、晶析をおこない、結晶を得た。N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノビフェニル-4-イル)-N,N'-ジフェニル-4,4',4''-ジアミノ-p-クアテルフェニル、得量5.08 g、収率56.4%、HPLC 純度97.5%であった。

結晶は、カラムクロマトにより精製し(担体：シリカゲル、溶離液：トルエン/*n*-ヘキサン=2/3)、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノビフェニル-4'-イル)-N,N'-ジフェニル-4,4',4''-ジアミノ-p-クアテルフェニル、3.28 g、HPLC 純度99.8%、カラム精製収率66.0%を得た。融点は、173.1℃であった。元素分析、IR測定により生成物の同定を行なった。元素分析値は以下の通りである。炭素：測定値89.23%、理論値89.49%、水素：測定値5.70%、理論値5.54%、窒素：測定値4.76%、理論値4.97%。

【0054】

次に、合成実施例にて合成した各化合物についての物性値をまとめて【表2】に示した。

【0055】

【表2】

表2

	HTM-1	HTM-2	HTM-3	HTM-4
HPLC純度	100.0%	100.0%	99.9%	99.8%
Tg	151.0℃	154.5℃	158.1℃	156.5℃
分解点	561.2℃	572.3℃	530.7℃	568.1℃
融点	164.8℃	189.3℃	209.5℃	173.1℃

【実施例5】

【0056】

合成した各化合物について実際にEL素子として評価し、その素子の発光特性、発光特性の安定性、保存安定性を検討した。EL素子は、【図1】に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、電子輸送層兼発光層5、陰極バッファ層6、陰極（アルミニウム電極）7の順に蒸着して作製した。ITO電極成膜済みのガラス基板をUV&オゾン処理にて表面を洗浄した。これを、蒸着機内にセットした。続いて、正孔注入材、正孔輸送材、電子輸送性発光材、バッファ層、陰極、として、それぞれ、精製した銅フタロシアニン、本発明の正孔輸送材、精製したアルミキノリン3量体、フッ化リチウム、アルミニウムを蒸着装置にセットした。蒸着は、水晶振動子によって膜厚をモニターし、蒸着速度 $2.00 \text{ \AA}/\text{sec}$ でおこなった。正孔注入層 25 nm、正孔輸送層 35 nm、電子輸送性発光層 50 nm、バッファ層 1 nm、陰極は蒸着速度 $4.00 \text{ \AA}/\text{sec}$ で150 nmまで蒸着した。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行なった。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行ない、引続き特性測定を行なった。

【0057】

得られた素子の発光特性は $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流を印加した場合の発光輝度で定義した。また、発光寿命は $200 \text{ cd}/\text{m}^2$ の発光が得られる電流を連続で印加し、 $80^\circ\text{C}$ において、電流、電圧、発光輝度変化を測定し、輝度が半分の $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間を発光寿命と定義した。

【0058】

【実施例5】

正孔輸送材としてHTM-1 ( $R1, R2, R3=H$ 、 $n=3$ 、 $m, p=164.8^\circ\text{C}$ 、 $Tg=151.0^\circ\text{C}$ )を使用し、UV&オゾン処理にて洗浄したITO電極、正孔注入材として精製した銅フタロシアニン、電子輸送性発光材として精製したアルミキノリン3量体、バッファ層としてフッ化リチウム、陰極としてアルミニウムを蒸着装置にセットした。蒸着は、水晶振動子によって膜厚をモニターし、蒸着速度 $2.00 \text{ \AA}/\text{sec}$ でおこなった。正孔注入層 25 nm、正孔輸送層 35 nm、電子輸送層兼発光層 50 nm、バッファ層 1 nm、陰極は蒸着速度 $4.00 \text{ \AA}/\text{sec}$ で150 nmまで蒸着した。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行なった。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行ない、引続き特性測定を行なった。発光特性は $5300 \text{ cd}/\text{m}^2$ 、発光の寿命は6048 Hrであった。

【0059】

【比較例1】

比較のために正孔輸送材としてHTM-比較1（一般式（1）において $n=2$ の化合物  $R1, 2, 3=H$ 、 $m, p=240^\circ\text{C}$ 、 $Tg=144^\circ\text{C}$ ）を使用して、実施例5と同じ条件でEL素子を作製し、その特性を調べた。HTM-比較1での発光特性は $5000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 、発光の寿命は2016 Hrであった。このことから本実施例における複数のフェニル基で連結したテトラミン化合物は、発光寿命に優れていることが分かった。

## 【実施例 6】

### 【0060】

実施例 5 と同様の方法でそれぞれ、HTM-2 (R1=フェニル基、R2、R3=H、n=3、m.p.=、Tg=)、HTM-3 (R1=ターシャリーブチル基、R2、R3=H、n=3、m.p.=、Tg=)、HTM-4 (R1、R2、R3=H、n=4、m.p.=173.1℃、Tg=156.5℃) を正孔輸送材として使用した EL 素子を作製し、その特性を評価した。その結果を【表 3】に示す。なお、上記複数のフェニル基で連結したテトラミン化合物 HTM-1~HTM-4 の、R1 および R2 の置換位置はすべて p-位である。

### 【0061】

#### 【表 3】

表 3

	発光特性 / cd・m <sup>-2</sup>	発光寿命 / Hr
HTM-比較 1	5000	2016
HTM-1	5300	6048
HTM-2	5500	6408
HTM-3	5100	4608
HTM-4	5300	5832

### 【0062】

このことから本発明において合成した、複数のフェニル基で連結したテトラミン化合物を正孔輸送材として作製した素子は、発光寿命において優れていることが分かる。

#### 【産業上の利用可能性】

### 【0063】

従来の有機 EL 素子の最も大きな問題点であった、高温駆動時における発光安定性が要求される有機 EL 素子の材料として、本発明の材料は好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

### 【0064】

【図 1】 典型的 EL 素子構成を示した図である。

【図 2】 HTM-1 の IR チャート図である。

【図 3】 HTM-2 の IR チャート図である。

【図 4】 HTM-3 の IR チャート図である。

【図 5】 HTM-4 の IR チャート図である。

#### 【符号の説明】

### 【0065】

- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層兼発光層
- 6 バッファー層
- 7 陰極

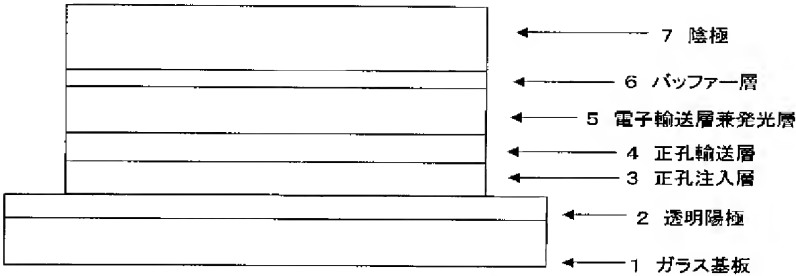
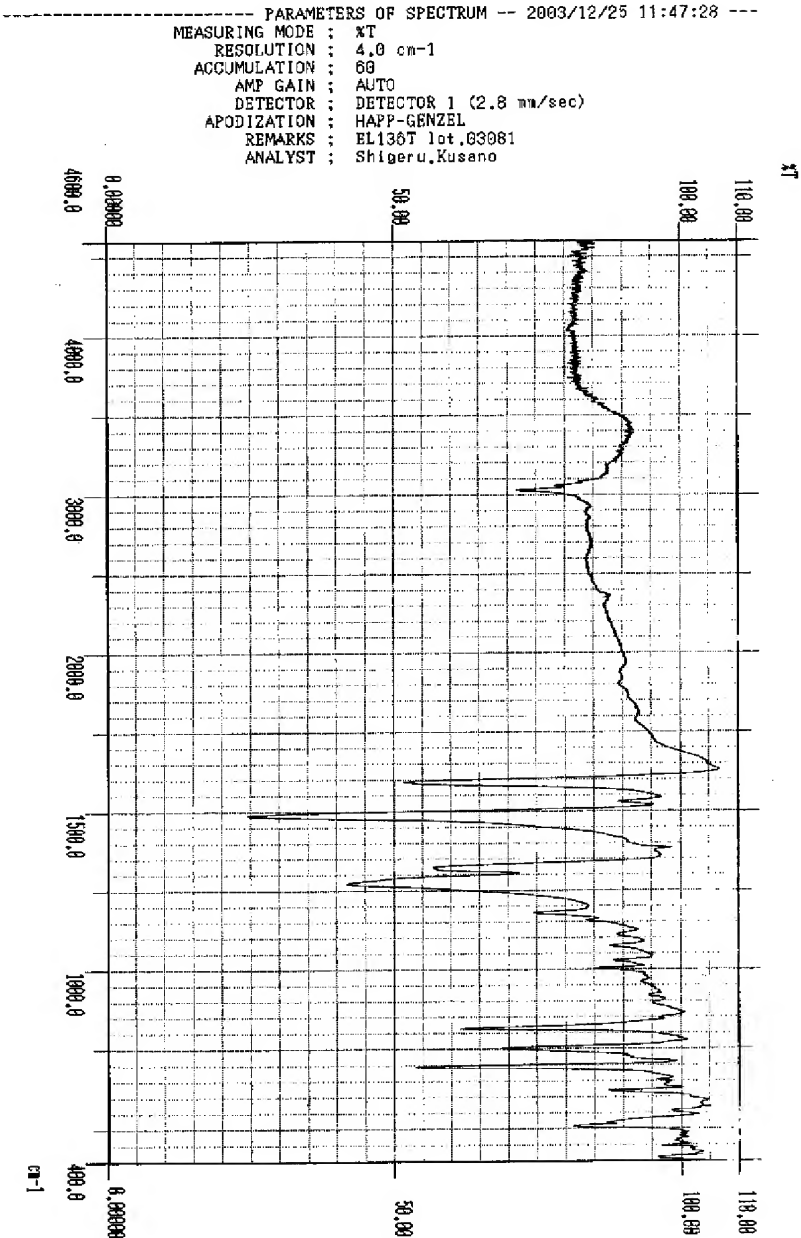
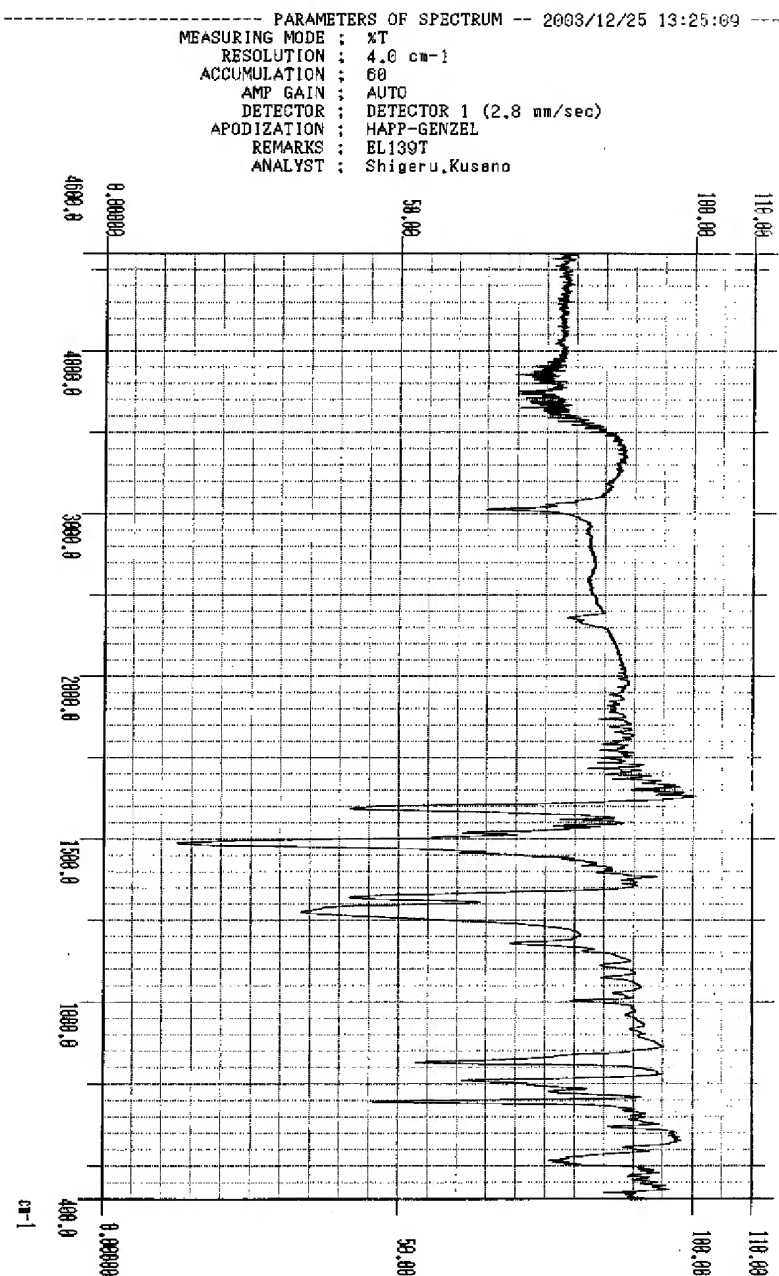


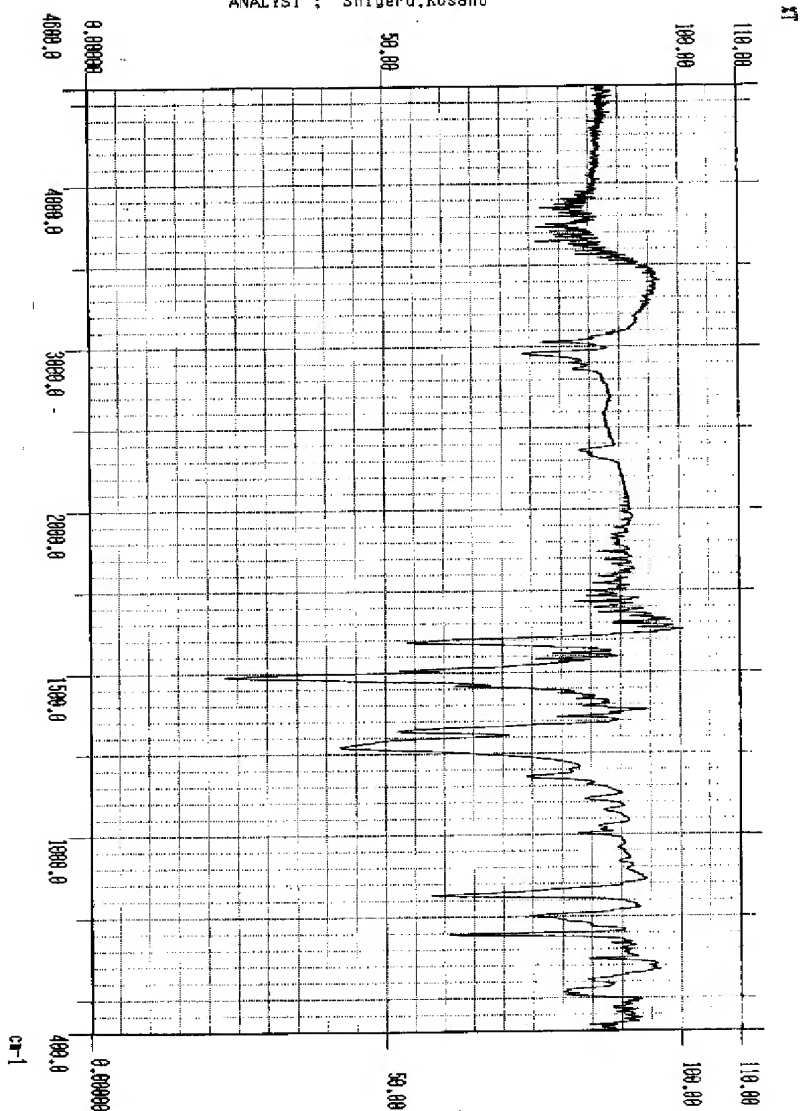
図1 典型的EL素子構成





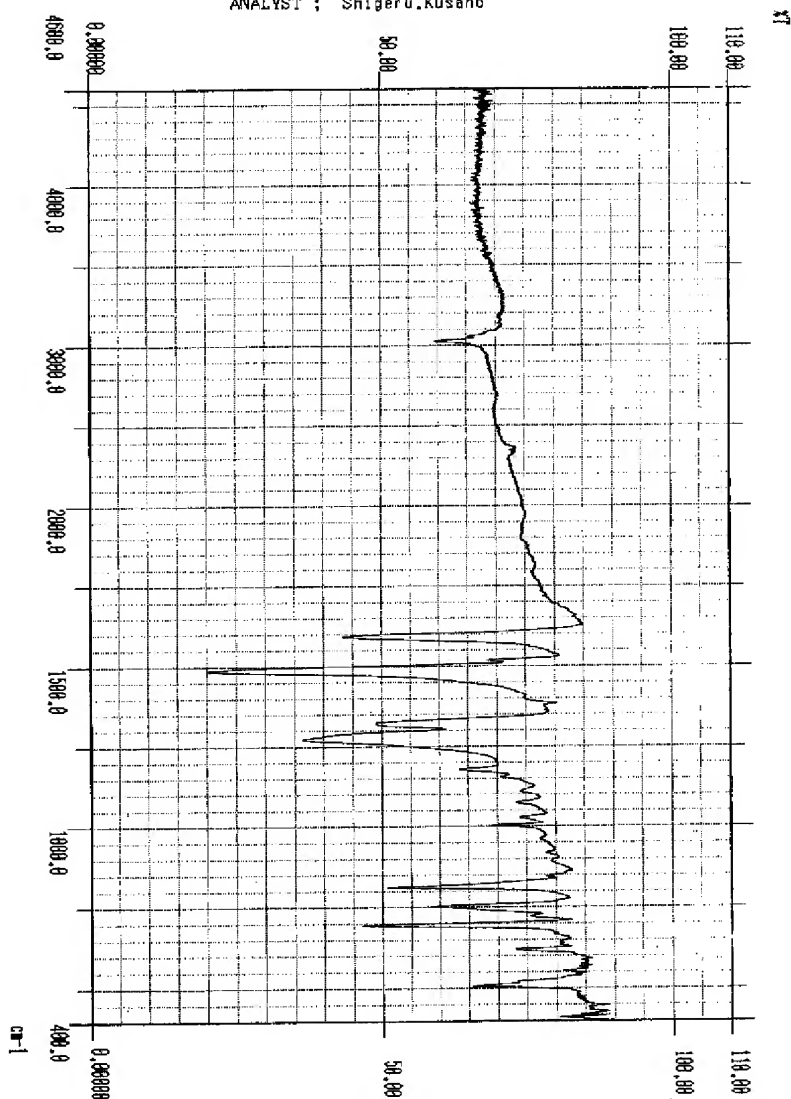
XT

MEASURING MODE : %T  
 RESOLUTION : 4.0 cm<sup>-1</sup>  
 ACCUMULATION : 60  
 AMP GAIN : AUTO  
 DETECTOR : DETECTOR 1 (2.8 mm/sec)  
 APODIZATION : HARP-GENZEL  
 REMARKS : EL140T  
 ANALYST : Shigeru, Kusano



----- PARAMETERS OF SPECTRUM -- 2003/12/25 14:50:53 -----

MEASURING MODE : XT  
 RESOLUTION : 4.0 cm-1  
 ACCUMULATION : 60  
 AMP GAIN : AUTO  
 DETECTOR : DETECTOR 1 (2.8 mm/sec)  
 APODIZATION : HARP-GENZEL  
 REMARKS : EL137T  
 ANALYST : Shigeru, Kusano



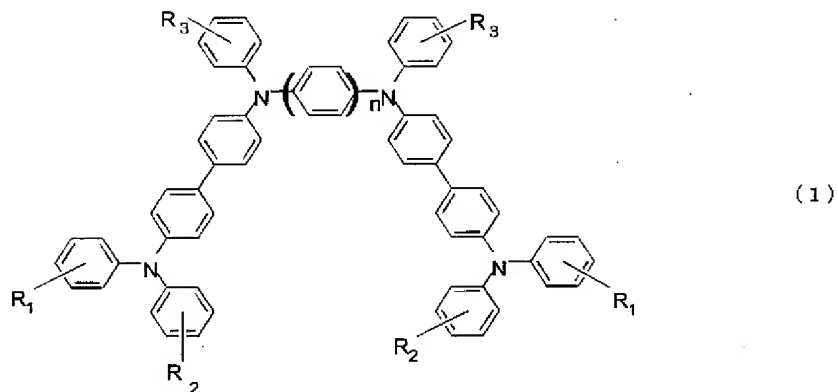
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温駆動時における発光安定性に優れた正孔輸送層を有する有機EL素子を提供すること。また、この正孔輸送層に使用される材料として、熱安定性に優れた化合物を提供すること。さらにこの正孔輸送材料の製造方法を提供すること。

【解決手段】 一般式（１）で表されるテトラミン化合物を製造し、有機EL素子用材料に使用する。

【化１】



（式中、R 1、R 2、R 3 は各々独立に水素原子、炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基、無置換のアリール基、または炭素数が 4 ～ 8 の 3 級アルキル基で置換されたアリール基を表し、n は 3 または 4 を表す。）

3 または 4 を表す。）



## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 3 1 5

20011113

住所変更

神奈川県川崎市幸区堀川町 6 6 番地 2

保土谷化学工業株式会社